

PRODUCTION OF EPOXIDE FROM OLEFIN**Publication number:** JP9118671 (A)**Publication date:** 1997-05-06**Inventor(s):** GEORUKU TEIIRE**Applicant(s):** DEGUSSA**Classification:**

- **international:** *B01J29/06; B01J29/89; B01J37/02; C07B61/00; C07D301/12; B01J29/00; B01J37/00; C07B61/00; C07D301/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07D301/12; B01J29/06; B01J29/89; B01J37/02*

- **European:** C07D301/12

Application number: JP19960200246 19960730**Priority number(s):** DE19951028219 19950801**Also published as:** EP0757043 (A1) ZA6606507 (A) US5675026 (A) SG42428 (A1) KR100189031 (B1)[more >>](#)

Abstract not available for JP 9118671 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0757043 (A1)**

A process for the prodn. of epoxides from olefins and H₂O₂ in the presence of a Ti-contg. zeolite catalyst (I), in which neutral or acid salts (II) are added to the catalyst before or during the reaction.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-118671

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 07 D 301/12			C 07 D 301/12	
B 01 J 29/06			B 01 J 29/06	Z
29/89			29/89	Z
37/02	1 0 1		37/02	1 0 1 C
// C 07 B 61/00	3 0 0		C 07 B 61/00	3 0 0
			審査請求 有	請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-200246

(22)出願日 平成8年(1996)7月30日

(31)優先権主張番号 1 9 5 2 8 2 1 9. 1

(32)優先日 1995年8月1日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590002378

デグッサ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
マイン ワイスフラウエンストラーゼ

9

(72)発明者 ゲオルク ティーレ

ドイツ連邦共和国 ハーナウ リヒャルト
-ヴァーゲナーシュトラーゼ 34

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 オレフィンからのエポキシドの製造法

(57)【要約】

【課題】 オレフィンからのエポキシドの製造法

【解決手段】 反応の前又は間に、中性又は酸性の反応を示す塩を添加される触媒としてのチタン原子を含有しているゼオライトの存在下に、オレフィン及び過酸化水素からエポキシドを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒としてのチタン原子を含有しているゼオライトの存在下にオレフィン及び過酸化水素からエポキシドを製造する方法において、この触媒に反応の前又は間に、中性又は酸性の反応を示す塩を添加することを特徴とする、オレフィンからのエポキシドの製造法。

【請求項2】触媒の処理のために使用される塩が、 L^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 RNH_3^+ 又は $R_2NH_2^+$ の群からの單一又は複数の陽イオンを含有し、その際に、Rは1～6個のC原子を有するn-アルキル基を表す、請求項1に記載の方法。

【請求項3】触媒の処理のために、組成 M^+X^- （ここで、 M^+ は L^- 、 Na^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ を表し、 X^- は NO_3^- 、 $C_1O_4^-$ 、 C_1^- 又は $H_2PO_4^-$ を表す）の塩1種を使用する、請求項1又は2のいずれかに記載の方法。

【請求項4】触媒の処理のために組成 M_2SO_4 （ここで、 M^+ は L^- 、 Na^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ を表す）の塩を使用する、請求項1又は2のいずれかに記載の方法。

【請求項5】触媒を塩の水溶液又はアルコール溶液を用いて処理する、請求項1から4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】エポキシ化のための使用の前に、触媒を塩溶液を用いて処理し、処理のために使用された塩溶液を新しい触媒の処理のために複数回再使用する、請求項5に記載の方法。

【請求項7】触媒の処理を塩溶液の添加により、エポキシ化反応のために行う、請求項5に記載の方法。

【請求項8】触媒の処理のために使用される塩をエポキシ化反応の使用物質の1種に添加する、請求項1から4のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィンからエポキシドを製造する方法に関する。

【00002】

【従来の技術】チタンシリカライト TS1の存在下にオレフィンを過酸化水素と反応させることによりエポキシドを製造することは公知である（ヨーロッパ特許（E P-A）第0100119号明細書）。この公知の方法は、弱酸性のチタンシリカライト TS1により開始される、エポキシドと水又は反応混合物中に存在する溶剤との酸性触媒作用後続反応により、エポキシドの収率が低下されるという欠点を有する。

【00003】更に、塩基で前処理されたチタンシリカライト TS1の存在下でオレフィンを過酸化水素と反応させることによりエポキシドを製造することは公知である（ヨーロッパ特許（E P-A）第0230949号明細書）。この方法の場合には、触媒（チタンシリカライト TS1）の中和のために使用された塩基量は、その

範囲の超過は触媒の強い活性損失をもたらすので、狭い範囲で選択されなければならない [M. G. Clerici et al., Journal of Catalysis 140, 71 - 83 (1993)]。この公知の方法は、比較的大きな塩基量を用いての処理が、反応が完全に停止するまでの強い活性損失をもたらすという欠点を有する。

【00004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、触媒としての、チタン原子を含有しているゼオライトの存在下に、オレフィン及び過酸化水素からエポキシドを製造する方法であり、これは、この触媒に反応の前又は間に中性又は酸性の反応を示す塩を添加することを特徴とする。

【00005】中性又は酸性の反応を示す塩は、 L^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 RNH_3^+ 又は $R_2NH_2^+$ の群からの單一又は複数の陽イオンを含有していてよく、ここで、Rは1～6個の炭素原子を有するアルキル基を表す。

【00006】中性又は酸性の反応を示す塩として、有利に組成 M^+X^- 又は組成 M_2SO_4 の塩の1種を使用することができ、ここで、 M^+ は L^- 、 Na^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ を表し、 X^- は NO_3^- 、 $C_1O_4^-$ 、 C_1^- 又は $H_2PO_4^-$ を表す。

【00007】

【課題を解決するための手段】本発明の1実施形では、チタン原子を含有している触媒を、エポキシ化のために使用する前に水中又はアルコール中の中性又は酸性の反応を示す塩の溶液と反応させ、この溶液から分離し、場合によっては水及び/又は溶剤で洗浄し、引き続いて、オレフィンのエポキシ化のために使用する、触媒の処理のために使用される塩溶液の濃度は、0.00001モル/1～飽和限界の間で、有利に0.01～1モル/1の間で変動させることができ、その際に、技術水準とは対照的に0.1モル/1及び比較的高い濃度でも、エポキシ化反応での処理された触媒の触媒活性に対して不利な作用を有しない。触媒処理の温度及び時間は、広い範囲で選択することができ、低温及び短い処理時間での触媒と塩溶液との間の物質交換の速度、並びに高温及び長い処理時間での加水分解に対する触媒の安定性により制限されるだけである。触媒の処理のために使用された塩溶液を、有利に複数回再使用することができ、その場合に、可能な再使用の回数は塩溶液の濃度及び塩溶液と処理された触媒との量比に左右される。

【00008】本発明のもう1つの実施形では、触媒の処理をエポキシ化反応の間にに行う。このために、塩を場合によっては水中又は他の溶剤中の溶液として、エポキシ化の反応混合物に直接又はエポキシ化反応の使用物質の1種に添加する。その際に、塩量を、反応混合物中の塩濃度が0.00001～1モル/1、有利には0.001～1モル/1に有るように選択する。その場合に、中性又

は酸性の反応を示す塩を、有利にエポキシ化のために使用される過酸化水素に添加することができ、その貯蔵安定性に不利な影響を及ぼすことはない。

【0009】エポキシ化反応の連続的な実施の場合には、触媒の本発明による処理を、触媒処理のために使用される塩を連続的に又は断続的に添加することにより行うことができる。

【0010】エポキシ化反応の前又は間に中性又は酸性の水溶性塩を用いて処理される、チタン原子を含有している触媒の存在下で、過酸化水素を用いてオレフィンをエポキシ化することは、公知の方法と比べて、低い副産物形成で、触媒の処理のために使用される物質の量の変化が、エポキシ化反応の際の触媒の触媒活性に不利な影響を及ぼさないという利点を有する。

【0011】本発明による方法は、前処理されていない触媒を用いてもエポキシ化される全てのオレフィンに適用することができる。例えば、ヨーロッパ特許(E.P.

チタンシリカライト-1 (TS1) DE 30 47 798

チタンシリカライト-2 (TS2) BE 1 001 036; J.S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, Appl. Catal. 58 (1990) L1

チタンベーターゼオライト (Ti-Beta) ES 2 037 596, M.A. Cambi, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 589

TS-48 D.P. Serrano, H.X. Li, M.E. Davis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 745

チタンモルダサイト G.J. Kim, B.R. Cho, J.H. Kim, Catal. Letters 1993, 259

【0014】チタンシリカライト-1及びチタンシリカライト-2を使用するのが有利であり、特にチタンシリカライト-1が有利である。

【0015】

【実施例】下記の例のために、J.P.A. Martens et al., Appl. Catal. A 99 (1993) 71-84中の記載に基づいて製造され、下記に触媒1、2及び3として称されるチタンシリカライトの3試料を使用する。

【0016】例1

過酸化水素を用いるプロピレンのエポキシ化におけるチタンシリカライトの触媒活性の測定

ガス一分散式攪拌機付きの、サーモスタットを備えた実験室用オートクレーブ中に、メタノール300mL中の触媒1-1gを40°Cでプロピレンガス雰囲気下で装入し、過剰圧3バールでプロピレンを用いて飽和させた。次いで、攪拌下に30重量%過酸化水素水溶液13.1gを少量宛添加し、反応混合物を40°C及び3バールに保持し、その際に反応による消費を補うために、圧力調整器を経由してプロピレンを後配量する。定期的な間隔で、フィルターを介して試料を採取し、反応混合物の過酸化水素含有率を硫酸セリウム(IV)-溶液を用いての酸化還元滴定により測定する。時間tに対する1n(C/C₀) [ここで、Cは時点tでの測定H₂O₂-濃度

-A]第01000119号明細書中に記載のオレフィンを使用することができる。有利に、2~16個の炭素原子を有する分枝していないか又はメチル基で置換されているオレフィン、塩化アリル及びアリルアルコール、殊にプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン又は1-ベンゼンを使用することができる。

【0012】チタン原子を含有しているゼオライトとしては、下記の公知の化合物を使用することができる: MFI-構造を有するチタンシリカライト-1、MEL-構造を有するチタンシリカライト-2、チタンベーターゼオライト、ゼオライトZSM-48の構造を有するTS-48及びMOR-構造を有するチタンモルダサイト。これらのゼオライトは、下記の文献から公知である:

【0013】

【外1】

度であり、C₀は反応の開始時での計算H₂O₂-濃度である]のプロットは、直線になる。直線の勾配から、式:

【0017】

【数1】

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \cdot C_{\text{cat}}$$

【0018】[式中、C_{cat}は、反応混合物1kg当たりのkgでの触媒濃度を表す]を用いて、1.5.0min⁻¹での活量係数kが測定される。

【0019】例2~4

プロピレンのエポキシ化における、本発明により処理されたチタンシリカライトの触媒活性
触媒1-5gを、完全脱塩水中の中性又は酸性塩の0.1モル/1溶液500mLに20°Cで4時間懸濁させ、引き続き沪過し、完全脱塩水及びメタノールを用いて洗浄し、20°Cで通気により乾燥させた。この方法で処理された触媒試料の、プロピレンのエポキシ化における触媒活性を、例1に従って測定する。第1表は、触媒の処理のために使用された塩及び処理された触媒試料の触媒活性を示している。

【0020】第1表

中性又は酸性塩を用いる処理後の、プロピレンのエポキ

シ化におけるチタンシリカライトの触媒活性
【0021】

【表1】

例	処理のために使用された塩	活量係数 min ⁻¹
1	--	15,0
2	Na ₂ SO ₄	16,4
3	(NH ₄) ₂ SO ₄	11,7
4	NH ₄ NO ₃	9,4

【0022】比較例5～8

プロピレンのエポキシ化における、技術水準により塩基を用いて処理されたチタンシリカライトの触媒活性
例2～4を繰り返すが、中性又は酸性塩の代わりに、完全脱塩水中的塩基含有溶液0.1モル/1を触媒の処理のために使用する。第2表は、触媒の処理のために使用された塩基及び処理された触媒試料の触媒活性を示して

いる：

第2表

塩基を用いる処理後の、プロピレンのエポキシ化におけるチタンシリカライトの触媒活性

【0023】

【表2】

例	処理のために使用された塩基	活量係数 min ⁻¹
1	--	15,0
5	NaOAc	2,2
6	NH ₄ OAc	1,1
7	NH ₃	0,3
8	NaOH	0,1

【0024】例2～4及び比較例5～8は、触媒の本発明による処理は、プロピレンのエポキシ化における触媒の活性に僅かに影響を及ぼすだけであるが、技術水準による塩基を用いる触媒の処理は、他は同じ条件下で触媒活性の強い損失をもたらすことを示している。

【0025】例9

過酸化水素及びチタンシリカライト-触媒を用いるプロピレンのエポキシ化の際の副産物形成の測定

例1を、触媒2を用いて繰り返す。活量係数は23.7は min^{-1} で測定される。付加的に、過酸化水素の添加2時間後に、試料を採取し、ガスクロマトグラフィーにより生成物であるプロピレンオキシド及び副産物である1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール及び1,2-プロパンジオールの含有率を測定する。生成物の総量に対するこの3種類の副産物の割合は、8.6モル%であると測定される。

【0026】例10～12

本発明により処理されたチタンシリカライトを用いる、

プロピレンのエポキシ化における副産物形成

例2～4を、触媒2を用いて繰り返す。処理された触媒試料の触媒活性及び副産物形成の割合を、例9におけると同様に測定する。第3表は、例10～12の結果を示している。

【0027】比較例13

技術水準により処理されたチタンシリカライトを用いるプロピレンのエポキシ化における副産物形成

比較例5を触媒2を用いて繰り返す。中和された触媒試料の触媒活性及び副産物の割合を、例9におけると同様に測定し、第3表中に記載する。

【0028】第3表

前処理されたチタンシリカライトを用いるプロピレンのエポキシ化の際の触媒活性及び生成物の総量に対する副産物の割合

【0029】

【表3】

例	処理のために使用された物質	活量係数 min ⁻¹	副産物割合 モル%
9	--	23.7	8.6
10	Na ₂ SO ₄	21.4	2.6
11	(NH ₄) ₂ SO ₄	15.8	1.6
12	NH ₄ NO ₃	20.6	2.3
13	NaOAc	4.5	0.7

【0030】例10～12は、例9と比べて、中性又は酸性の塩を用いて触媒を本発明により処理することが、過酸化水素を用いるオレフィンのエポキシ化の際の副産物形成の割合の実質的な減少をもたらすことを示している。

【0031】例14

例1を、触媒3を用いて繰り返す。活量係数は、21.2 min⁻¹で測定される。

【0032】例15

プロピレンのエポキシ化におけるNa₂H₂PO₄を用いて処理されたチタンシリカライトの触媒活性

例2～4を、触媒3を用いて繰り返すが、酸性塩としてNa₂H₂PO₄を使用する。触媒活性を、例1におけると

同様に測定し、第4表に記載する。

【0033】例16（比較例）

プロピレンのエポキシ化におけるNa₂HPO₄を用いて中和されたチタンシリカライトの触媒活性

例5～8を、触媒3を用いて繰り返すが、塩基としてNa₂HPO₄を使用する。触媒活性を、例1におけると同様に測定し、第4表に記載する。

【0034】第4表

Na₂H₂PO₄又はNa₂HPO₄を用いる処理の後の、プロピレンのエポキシ化におけるチタンシリカライトの触媒活性

【0035】

【表4】

例	処理のために使用された塩基	活量係数 min ⁻¹
14	--	21.2
15	Na ₂ H ₂ PO ₄	12.7
16	Na ₂ HPO ₄	0.3

【0036】例15及び比較例16は、酸性の反応を示す塩Na₂H₂PO₄を用いて触媒を本発明により処理することが、プロピレンのエポキシ化における触媒の活性に僅かにのみ影響を及ぼすことを示している。これと比べて、塩基性の反応を示す塩Na₂HPO₄を用いる触媒の処理は、他は同じ条件下で触媒活性の強い損失をもたらす。

【0037】例17

プロピレンの連続的エポキシ化におけるチタンシリカライトの触媒活性

ガス一分散式攪拌機付きの、サーモスタットを備えた実験室用オートクレーブ中に、メタノール2.95 g中の触媒3.5 gを40°Cでプロピレンガス雰囲気下で装入し、過剰圧3バルスでプロピレンを用いて飽和させた。次いで、攪拌下に50重量%過酸化水素4.75 g、メタノール2.225 g及び完全脱塩水560 gからの混合物を、300 g/hの割合で配量添加し、同時に、反応器

内容物の重量が一定になるような量の反応混合物をフィルターを介して取り出す。その際に、触媒はフィルターにより反応器中に保持する。過酸化水素配量の間に、圧力調整器を経由して、反応器中の圧力を一定に保つために、プロピレンを後配量する。反応器出口で定期的な間隔で試料を採取し、反応生成物（プロピレンオキシド、1-メトキシ-2-プロパノール及び2-メトキシ-1-プロパノール）の含有率をガスクロマトグラフィーにより測定する。時間（分）に対する反応器出口における反応生成物の濃度（モル/kg）を図1に示す。

【0038】例18

プロピレンの連続的エポキシ化の際の、本発明により処理されたチタンシリカライトの触媒活性

例1を2を繰り返す。しかしながら、メタノール、水及び過酸化水素からの混合物に付加的に硝酸アンモニウム0.1モル/kgを添加する。時間（分）に対する反応器出口における反応生成物の濃度（モル/kg）を図2

に示す。

【0039】例19

プロピレンの連続的エポキシ化における、技術水準により中和されたチタンシリカライトの触媒活性

例17を繰り返す。しかしながら、メタノール、水及び過酸化水素からの混合物に付加的に酢酸リチウム0.1

モル／kgを添加する。時間(分)に対する反応器出口における反応生成物の濃度(モル／kg)を図3に示す。

【0040】例17及び18並びに比較例19は、他は同じ条件下で、本発明による触媒の処理は、プロピレン

の連続的エポキシ化における触媒の活性に、技術水準による塩基を用いる触媒の処理よりも、与える不利な影響は少ないことを示している。

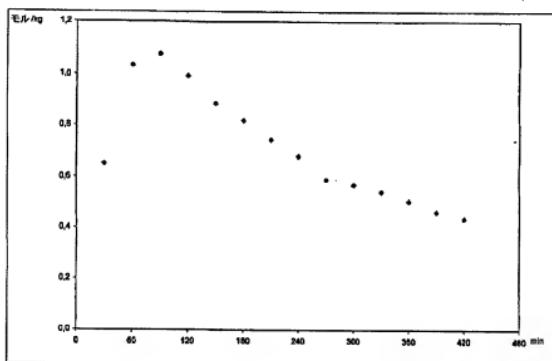
【図面の簡単な説明】

【図1】時間に対する反応器出口における反応生成物の濃度を示す図。

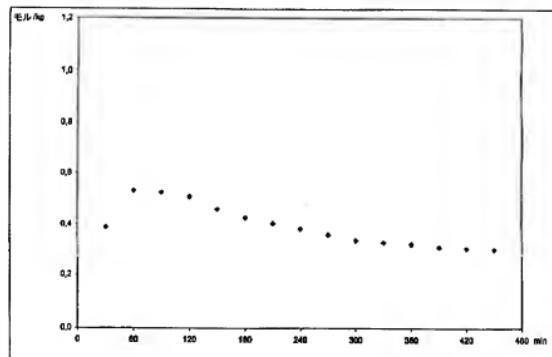
【図2】時間に対する反応器出口における反応生成物の濃度を示す図。

【図3】時間に対する反応器出口における反応生成物の濃度を示す図。

【図1】



【図2】



【図3】

